

明細書

スパッタリングターゲット材

技術分野

- 5 本発明は、高い反射率を維持しながら耐熱性を向上させた薄膜形成用スパッタリングターゲット材、及び該スパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜に関する。

背景技術

- 10 CD (Compact Disc)、DVD (Digital Versatile Disc) 等の光学記録媒体に使用されている反射膜や、反射型STN (Super Twist Nematic) 液晶表示装置、有機EL (Electroluminescence) 表示装置等に使用されている光反射性導電膜には、一般にAlやAl合金が使用されている。
- 15 上記の光学記録媒体や液晶表示装置、有機EL表示装置などの用途に使用される光反射性薄膜は、一般に、所望とする性質をもつスパッタリングターゲット材を作製し、そのスパッタリングターゲット材を使用してRF (高周波) スパッタリング法やDC (直流) スパッタリング法等により成膜することにより製造されている。
- 20 上記の方法で製造されるAlやAl合金からなる薄膜は、ある程度の反射率を有しかつ電気抵抗が低く、しかも、表層に不動態皮膜を形成するため、空気中においても安定した耐食性を有するが、AlやAl合金からなる薄膜の反射率は、例えば波長が700nmの光の場合80%程度であり、高反射率が要求される用途に対しては十分に満足できるものではない。
- 25 そのため、高い反射率を有する薄膜が要求される、例えばCDやDVDに代表される光ディスク媒体には、スパッタリングターゲット材としてAlまたはAl合金の代わりに、AuやAgを使用して薄膜を形成することが提案されており、また、反射型STN液晶表示装置についても、薄膜材料として反射率の高いAgを使用することが提案されている。

CDやDVDに代表される光ディスク媒体、反射型STN液晶表示装置等は、使用条件において高温に曝される場合があるが、Agの場合、高温状態、例えば200℃以上になると膜の凝集等が起こり反射率が低下するという問題がある。

5

発明の開示

本発明の主たる目的は、高い反射率を維持しながら、耐熱性が改善されたAg基合金からなる薄膜形成用のスパッタリングターゲット材を提供することである。

- 10 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、今回、Agに、特定少量のPを添加して合金化すると、Agがもつ高い反射率を維持しつつ、耐熱性が格段に向上したAg基合金が得られること；Agに、特定少量のPに加えて、さらにIn、Sn、Zn、Au、Pt、Pdのような金属元素を少量添加して合金化すると、耐熱性ととも耐食性が向上したAg基合金が得
- 15 られること；そして、Agに、特定少量のPに加えて、さらにCu、Ni、Fe、Biのような金属元素を少量添加して合金化すると、Ag基合金の耐熱性がさらに一層向上すること、等を見出し、本発明を完成するに至った。

- かくして、本発明は、0.005～1.0mass%のPを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。
- 20

本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～2.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

- 25 本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPd及び／又は0.01～0.9mass%のPtとを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

- 5 本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～2.0mass%と、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPd及び／又は0.01～0.9mass%のPtとを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

- 10 本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～2.0mass%と、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

- 15 本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPdおよび／又は0.01～0.9mass%のPtと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

- 20 本発明は、また、0.005～1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～2.0mass%と、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPd及び／又は0.01～0.9mass%のPtと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材を提供するものである。

以下、本発明の薄膜形成用スパッタリングターゲット材についてさらに詳細に説明する。

本発明のスパッタリングターゲット材は、基本的には、A g をベースとし、
5 これにPを添加し合金化してなるA g 基合金からなるものである。Pの添加量は、0. 005～1. 0mass%、好ましくは0. 01～0. 75mass%、さらに好ましくは0. 05～0. 5mass%の範囲内とすることができる。

本発明のスパッタリングターゲット材は、上記A g－P二元系合金成分に、
10 さらに、I n、S n及びZ nから選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「（a）群の金属元素」という）を添加し合金化してなる三元系のA g 基合金からなることもできる。（a）群の金属元素の添加量は、それぞれ、0. 01～2. 0mass%、好ましくは0. 05～1. 75mass%、さらに好ましくは0. 1～1. 5mass%の範囲内とすることができる。

15 本発明のスパッタリングターゲット材は、また、上記A g－P二元系合金成分に、さらに、A u、P d及びP tから選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「（b）群の金属元素」という）を添加し合金化してなる三元系のA g 基合金からなることもできる。（b）群の金属元素の添加量は、A uは0. 01～0. 9mass%、好ましくは0. 05～0. 85mass%、さらに
20 好ましくは0. 1～0. 8mass%；P dは0. 01～5. 0mass%、好ましくは0. 05～3. 5mass%、さらに好ましくは0. 1～2. 0mass%；そしてP tは0. 01～0. 9mass%、好ましくは0. 05～0. 85mass%、さらに好ましくは0. 1～0. 8mass%の範囲内とすることができる。

25 本発明のスパッタリングターゲット材は、また、上記A g－P二元系合金成分に、さらにC u、N i、F e及びB iから選ばれる少なくとも1種の金属元素（以下、「（c）群の金属元素」という）を添加し合金化してなる三元系のA g 基合金からなることもできる。（c）群の金属元素の添加量は、それぞれ、

0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%の範囲内とすることができる。

本発明のスパッタリングターゲット材は、さらに、上記Ag-P二元系合金成分に、(a)群の金属元素と(b)群の金属元素の両者を添加し合金化して
5 なる四元系のAg基合金からなることもできる。この四元系Ag基合金において、(a)群の金属元素の添加量は、それぞれ、0.01~2.0mass%、好ましくは0.05~1.75mass%、さらに好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内とすることができ、(b)群の金属元素の添加量は、Auは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、
10 さらに好ましくは0.1~0.8mass%；Pdは0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%；そしてPtは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、さらに好ましくは0.1~0.8mass%の範囲内とすることができる。

15 本発明のスパッタリングターゲット材は、さらに、上記Ag-P二元系合金成分に、(a)群の金属元素と(c)群の金属元素の両者を添加し合金化してなる四元系のAg基合金からなることもできる。この四元系Ag基合金において、(a)群の金属元素の添加量は、それぞれ、0.01~2.0mass%、好ましくは0.05~1.75mass%、さらに好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内とすることができ、また、(c)群の金属元素の添加量は、
20 それぞれ、0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%の範囲内とすることができる。

本発明のスパッタリングターゲット材は、さらに、上記Ag-P二元系合金成分に、(b)群の金属元素と(c)群の金属元素の両者を添加し合金化して
25 なる四元系のAg基合金からなることもできる。この四元系Ag基合金において、(b)群の金属元素の添加量は、Auは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、さらに好ましくは0.1~0.8mass%；Pdは0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5

mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%；そしてPtは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、さらに好ましくは0.1~0.8mass%の範囲内とすることができ、また、

- 5 (c) 群の金属元素の添加量は、それぞれ、0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%の範囲内とすることができる。

- 本発明のスパッタリングターゲット材は、さらに、上記Ag-P二元系合金成分に、(a) 群の金属元素と(b) 群の金属元素と(c) 群の金属元素の3成分を添加し合金化してなる五元系のAg基合金からなることもできる。この
- 10 五元系Ag基合金において、(a) 群の金属元素の添加量は、それぞれ、0.01~2.0mass%、好ましくは0.05~1.75mass%、さらに好ましくは0.1~1.5mass%の範囲内とすることができ、(b) 群の金属元素の添加量は、Auは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、さらに好ましくは0.1~0.8mass%；Pd
- 15 は0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%；そしてPtは0.01~0.9mass%、好ましくは0.05~0.85mass%、さらに好ましくは0.1~0.8mass%の範囲内とすることができ、また、(c) 群の金属元素の添加量は、それぞれ、0.01~5.0mass%、好ましくは0.05~
- 20 3.5mass%、さらに好ましくは0.1~2.0mass%の範囲内とすることができる。

- 本発明に従うAg基合金は、それ自体既知の方法に従い、例えば、AgにP、またはAgとPに(a) 群の金属元素、またはAgとPに(b) 群の金属元素、またはAgとPに(c) 群の金属元素、またはAgとPに(a) 群の金属元素と(b) 群の金属元素、またはAgとPに(a) 群の金属元素と(c) 群の金属元素、またはAgとPに(b) 群の金属元素と(c) 群の金属元素、またはAgとPに(a) 群の金属元素と(b) 群の金属元素と(c) 群の金属元素を、
- 25 それぞれ、上記の量で添加し、ガス炉、高周波溶解炉などの適当な金属溶解炉内で約1000~約1200℃の温度で溶融することにより製造することがで

きる。溶解時の雰囲気としては空気、又は必要に応じ、不活性ガス雰囲気もしくは真空を使用することができる。

使用される主原料であるA_gは、粒状、板状、塊状等の形態で市販されているものを使用することができ、通常、純度が99.95%以上、好ましくは99.99%以上のものが好適である。また、添加元素であるP、In、Sn、Zn、Au、Pd、Pt、Cu、Ni、Fe、Biは、粉末状、粒状、板状、塊状等の形態で市販されているものを使用することができ、通常、純度が99.9%以上、好ましくは99.95%以上のものが好適である。

かくして、A_g中にP、またはA_g中にPと(a)群の金属元素、またはA_g中にPと(b)群の金属元素、またはA_g中にPと(c)群の金属元素、またはA_g中にPと(a)群の金属元素と(b)群の金属元素、またはA_g中にPと(a)群の金属元素と(c)群の金属元素、またはA_g中にPと(b)群の金属元素と(c)群の金属元素、またはA_g中にPと(a)群の金属元素と(b)群の金属元素と(c)群の金属元素を前記の割合で含有する二ないし五元系のA_g基合金が得られる。これらのA_g基合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、A_gが本来もつ高い反射率を維持しており、しかも、耐熱性が従来のA_gに比べてはるかに向上している。

したがって、本発明のA_g基合金から構成されるスパッタリングターゲット材は、高反射率が要求されるCDやDVDに代表される光ディスク媒体の反射膜用として、また、反射型STN液晶表示装置や有機EL表示装置などの光反射性薄膜用として有利に使用することができる。

また、CDやDVDに代表される光ディスク媒体および反射型STN液晶表示や有機EL表示装置においては、使用条件下においては耐食性が要求される。

耐硫化性やハロゲン元素に対する耐食性に関してA_g-P二元系合金はA_gと同等程度であるが、A_g-P二元系合金に(a)群の金属元素及び/または(b)群の金属元素を添加すると、耐食性がA_gに比べて向上することが実験により確認されている。

本発明のA_g基合金から構成されるスパッタリングターゲット材からの反射膜の形成は、それ自体既知のスパッタリング法、例えば、高周波(RF)スパ

ッタリング法、直流（DC）スパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法等により行なうことができる。

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。

5 実施例 1-1～1-14 及び比較例 1-1～1-3

Ag および P に、場合により In、Sn、Zn、Au、Pd、Pt、Cu、Ni、Fe 及び Bi のうち内の少なくとも 1 種を加え、ガス炉内で約 1200℃の温度に加熱して溶融した後、鑄造加工し、表 1 に示す組成のスパッタリングターゲット材を作製した。また、表 1 に示す組成の比較例についても同様にしてスパッタリングターゲット材を作製した。

表 1

	試料No.	組成
実施例	1-1	Ag-0.008mass%P
	1-2	Ag-0.13mass%P
	1-3	Ag-0.07mass%P-0.40mass%Cu
	1-4	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu
	1-5	Ag-0.30mass%P-1.70mass%Cu
	1-6	Ag-0.12mass%P-0.80mass%Zn
	1-7	Ag-0.05mass%P-0.80mass%In
	1-8	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.15mass%Au
	1-9	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.15mass%Pd
	1-10	Ag-0.11mass%P-0.05mass%Ni
	1-11	Ag-0.04mass%P-0.2mass%In-0.8mass%Pd
	1-12	Ag-0.15mass%P-0.5mass%In-0.2mass%Pd-0.85mass%Cu
	1-13	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.4mass%Bi
	1-14	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.05mass%Fe
比較例	1-1	Ag
	1-2	Ag-0.5mass%Au
	1-3	Ag-1.0mass%Zn

耐熱性を調査するために、表 1 に示す組成のスパッタリングターゲット材を用い、ガラス基板上に膜厚 150nm となるように高周波（RF）スパッタリング法により成膜し、その膜の耐熱性を調査した。

- 15 調査方法としては、薄膜の反射率を測定した後、大気中で 200℃、1 時間熱処理し、再度反射率を測定し、熱処理前後の反射率の変化率を下記計算式により算出した。

$$\text{変化率 (\%)} = 100 - (\text{試験後の反射率} / \text{試験前の反射率} \times 100)$$

その結果を表 2 に示す。

表 2

	試料No	反射率の変化率(%)	
		測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	1-1	1.4	0.0
	1-2	0.0	0.0
	1-3	0.0	0.0
	1-4	0.0	0.0
	1-5	0.0	0.0
	1-6	0.0	0.0
	1-7	1.2	0.0
	1-8	0.0	0.0
	1-9	0.0	0.0
	1-10	0.0	0.0
	1-11	0.6	0.0
	1-12	0.0	0.0
	1-13	0.0	0.0
	1-14	0.0	0.0
比較例	1-1	5.2	0.5
	1-2	4.2	0.1
	1-3	3.2	0.1

表 2 から、測定波長が 700 nm では各試料とも反射率の変化率にほとんど
 5 差がみられなかったが、測定波長が 400 nm の場合、比較例 1-1 ~ 1-3
 では反射率が低下しているのに対し、実施例 1-1 ~ 1-14 では、反射率の
 低下がほとんどなく、耐熱性に優れていることがわかる。

さらに、耐熱性を調査するために、上記と同様にして作製した薄膜を大気中
 で 250℃、1 時間熱処理し、上記と同様にして熱処理前後の反射率の変化率
 10 を求めた。その結果を表 3 に示す。

表 3

	試料No.	反射率の変化率(%)	
		測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	1-1	3.8	0.0
	1-2	1.2	0.0
	1-3	0.1	0.0
	1-4	0.0	0.0
	1-5	0.0	0.0
	1-6	0.6	0.0
	1-7	3.2	0.0
	1-8	0.0	0.0
	1-9	0.0	0.0
	1-10	0.1	0.0
	1-11	1.5	0.0
	1-12	0.0	0.0
	1-13	0.0	0.0
	1-14	0.0	0.0
比較例	1-1	16.0	1.0
	1-2	6.9	0.1
	1-3	5.3	0.0

表3から、測定波長が700nmでは各試料とも反射率の変化率にほとんど差はみられなかったが、測定波長が400nmの場合、実施例1-1～1-14の薄膜は、比較例1-1～1-3のものと比較して、反射率の低下が抑えられており、耐熱性が遥かに優れていることがわかる。

実施例2-1～2-5及び比較例2-1～2-2

実際の使用環境下においては、耐食性、特に耐硫化性の向上が求められることがある。そこで、上記実施例におけると同様にして下記表4に示す組成のス

10 パッタリングターゲット材を作製し、その耐硫化性を調査した。

その調査方法としては、上記のスパッタリングターゲット材を用い、ガラス基板上に膜厚150nmとなるように高周波(RF)スパッタリング法により成膜し、薄膜の反射率を測定した後、その薄膜を0.01%硫化ナトリウム

(Na_2S)水溶液中に1時間浸漬し、再度反射率を測定し、浸漬前後の薄膜

15 の反射率の変化率を下記計算式により算出した。

変化率 (%) = 100 - (試験後の反射率 / 試験前の反射率 × 100)
その結果を表5に示す。

表 4

	試料No.	組成
実施例	2-1	Ag-0.12mass%P-0.80mass%Zn
	2-2	Ag-0.05mass%P-0.80mass%In
	2-3	Ag-0.05mass%P-0.80mass%In
	2-4	Ag-0.04mass%P-0.2mass%In-0.8mass%Pd
	2-5	Ag-0.15mass%P-0.5mass%In-0.2mass%Pd-0.85mass%Cu
比較例	2-1	Ag
	2-2	Ag-0.5mass%Au

表 5

	試料No.	変化率(%)	
		試験後	
		測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	2-1	46	18
	2-2	44	18
	2-3	45	18
	2-4	45	16
	2-5	41	17
比較例	2-1	61	38
	2-2	61	35

表5から、In、Sn、Zn等を添加した実施例2-1～2-5の薄膜は、
20 比較例2-1～2-2ものと比較して反射率の低下が抑えられており、耐硫化性に優れていることがわかる。

実施例3-1～3-2及び比較例3-1

また、実際の使用環境下においては、耐塩素性の向上が求められることもあ
25 るので、耐塩素性についての調査も行った。

調査方法としては、表6に示す組成のスパッタリングターゲット材を作製し、そのスパッタリングターゲット材を用い、ガラス基板上に膜厚150nmとなるように高周波(RF)スパッタリング法により成膜し、その薄膜の反射率を測定した後、3%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中に10分浸漬し、再度

反射率を測定し、浸漬前後の薄膜の反射率の変化率を下記計算式により算出した。

$$\text{変化率 (\%)} = 100 - (\text{試験後の反射率} / \text{試験前の反射率} \times 100)$$

その結果を表 7 に示す。

5

表 6

	試料No.	組成
実施例	3-1	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.15mass%Au
	3-2	Ag-0.15mass%P-0.85mass%Cu-0.15mass%Pd
比較例	3-1	Ag

表 7

	試料No.	変化率 (%)	
		試験後	
		測定波長 400nm	測定波長 700nm
実施例	3-1	0.4	0.0
	3-2	0.3	0.0
比較例	3-1	3.4	0.0

- 10 表 7 から、Au、Pd等を添加した実施例 3-1～3-2の薄膜は、比較例 3-1のものと比較して反射率の低下が抑えられており、耐塩素性に優れていることがわかる。

請求の範囲

1. 0.005~1.0mass%のPを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 5
2. 0.005~1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01~2.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパ
- 10
3. 0.005~1.0mass%のPと、0.01~0.9mass%のAu及び／又は0.01~5.0mass%のPd及び／又は0.01~0.9mass%のPtとを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 15
4. 0.005~1.0mass%のPと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01~5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成
- 20
5. 0.005~1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01~2.0mass%と、0.01~0.9mass%のAu及び／又は0.01~5.0mass%のPd及び／又は
- 25
- 0.01~0.9mass%のPtとを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
6. 0.005~1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01~2.0mass%と、Cu、Ni、

Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。

- 5 7. 0.005～1.0mass%のPと、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPdおよび／又は0.01～0.9mass%のPtと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 10

8. 0.005～1.0mass%のPと、In、Sn及びZnから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～2.0mass%と、0.01～0.9mass%のAu及び／又は0.01～5.0mass%のPd及び／又は0.01～0.9mass%のPtと、Cu、Ni、Fe及びBiから選ばれる少なくとも1種の金属元素0.01～5.0mass%とを含有するAg基合金より構成されていることを特徴とする高反射率を有する薄膜形成用スパッタリングターゲット材。
- 15

- 20 9. 請求項1～8のいずれかに記載のAg基合金からなる薄膜。